

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-174278

(43)Date of publication of application : 08.07.1997

(51)Int.Cl.

B23K 35/26  
C22C 13/00  
H05K 3/34

(21)Application number : 07-340377

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 27.12.1995

(72)Inventor : HARADA MASAHIDE  
MIYAZAKI YUKARI  
NAKATSUKA TETSUYA  
SHIMOKAWA HIDEYOSHI  
SOGA TASAO

(54) LEAD-FREE SOLDER ALLOY AND ELECTRONIC CIRCUIT DEVICE USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To miniaturize and disperse intermetallic compound and obtain a lead-free solder alloy holding the reliability of fine solder connected part and having low m.p., good wettability and non-environmental pollution by specifying the composition of the lead-free solder alloy.

SOLUTION: This lead-free solder alloy is composed of by weight, >6% to 11% Zn, 4-12% In, 0.5-3% Ag and the balance Sn with inevitable impurities. Since this lead-free solder material does not contain harmful lead, this solder is safely used. Further, since this solder has the same degree of m.p. as that of an ordinary used Sn-Pb eutectic solder alloy, this solder can be applied to the ordinary electronic parts and a printed wiring substrate in view of the heat resistance.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-174278

(43) 公開日 平成9年(1997)7月8日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 3 K 35/26	3 1 0		B 2 3 K 35/26	3 1 0 A
C 2 2 C 13/00			C 2 2 C 13/00	
H 0 5 K 3/34	5 1 2	7128-4E	H 0 5 K 3/34	5 1 2 C

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全7頁)

(21) 出願番号 特願平7-340377

(22) 出願日 平成7年(1995)12月27日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 原田 正英

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株

式会社日立製作所生産技術研究所内

(72) 発明者 宮崎 ゆかり

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株

式会社日立製作所生産技術研究所内

(72) 発明者 中塚 哲也

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株

式会社日立製作所生産技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 中村 純之助

最終頁に続く

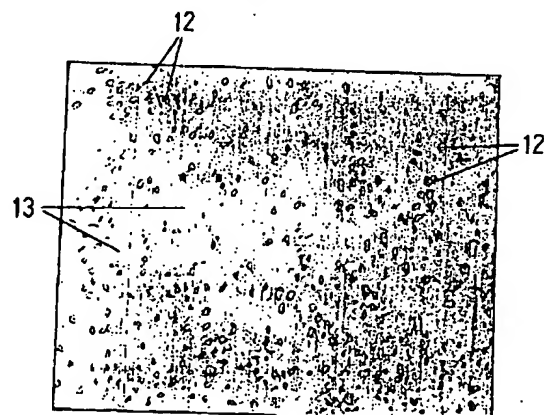
(54) 【発明の名称】 無鉛はんだ合金およびそれを用いた電子回路装置

(57) 【要約】

【課題】大形の針状結晶の成長がなく、金属間化合物を小形化して分散させ、微細はんだ接続部の信頼性を保持することができる低融点で濡れ性の良好な無公害の新規な無鉛はんだ合金およびそれを用いて接続した電子回路装置を提供する。

【解決手段】重量%で、6%を超え11%以下の亜鉛(Zn)と、4%以上12%以下のインジウム(In)と、0.5%以上3%以下の銀(Ag)、もしくは0.5%以上3%以下のアンチモン(Sb)、もしくは上記銀(Ag)およびアンチモン(Sb)と、残部が錫(Sn)および不可避免的に混入する不純物からなる無鉛はんだ合金、およびこのはんだ合金を用いて電子部品を接続した電子回路装置。

図1



12...金属間化合物

13...固溶体

0.1 mm

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】重量%で、6%を超え11%以下の亜鉛（Zn）と、4%以上12%以下のインジウム（In）と、0.5%以上3%以下の銀（Ag）と、残部が錫（Sn）および不可避免的に混入する不純物からなることを特徴とする無鉛はんだ合金。

【請求項2】重量%で、6%を超え11%以下の亜鉛（Zn）と、4%以上12%以下のインジウム（In）と、0.5%以上3%以下のアンチモン（Sb）と、残部が錫（Sn）および不可避免的に混入する不純物からなることを特徴とする無鉛はんだ合金。

【請求項3】重量%で、6%を超え11%以下の亜鉛（Zn）と、4%以上12%以下のインジウム（In）と、0.5%以上3%以下の銀（Ag）および0.5%以上3%以下のアンチモン（Sb）と、残部が錫（Sn）および不可避免的に混入する不純物からなることを特徴とする無鉛はんだ合金。

【請求項4】請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載のはんだ合金を用いて電子部品を接続してなることを特徴とする電子回路装置。

【請求項5】請求項4において、電子部品の接続は、プリント配線基板またはセラミック多層基板上への半導体装置の接続、または入出力ピンの接続、もしくは気密封止であることを特徴とする電子回路装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は鉛を含有しない無鉛はんだ合金に係り、特に、電子部品の接続、例えばプリント配線基板やセラミック多層基板上へのLSIなどの半導体装置の接続、または入出力ピンの接続あるいは気密封止などに好適に使用される無公害の無鉛はんだ合金およびそれを用いて作製した電子回路装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】錫（Sn）と鉛（Pb）からなるはんだ合金、特に、Snが63重量%、Pbが37重量%からなるはんだ合金は、電子部品の接続に広く用いられている。これは、このはんだ合金の融点が183℃と低温であること、また接続部分が比較的柔軟であるため、電子機器のオン／オフごとに接続部に発生する熱ひずみを吸収することができ、接続部の信頼性を確保できること等の理由による。ところが、このはんだ合金を用いた電子機器が地中に廃棄された場合、環境条件によっては人体に有害なPbが溶出し地下水を汚染する。したがって、Pbなど人体に有害な金属を含まない合金であることが要望されている。また、電子部品やプリント配線基板の耐熱性から、この合金は従来のSn-Pbはんだ合金と同程度の融点を有することが必要である。このような観点から、Pbを含有しない合金で、かつ、従来のSn-Pbはんだ合金と同程度の融点を持つはんだ合金として開発されたものに、米国特許第5242658号が挙げ

られる。また、融点は従来のSn-Pbはんだより高温であるが、Pbを含有しない合金で、特に機械的特性を向上させたはんだ合金として、特開平6-238479号公報が挙げられる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来技術である米国特許5242658号は、重量（wt）%で、Snが72.8%以上89.4%以下、亜鉛（Zn）6.7%以上19.2%以下、インジウム（In）2.7%以上16.4%以下を含有する組成からなり、特に、好ましい組成としてSn83.6%、Zn7.6%、In8.8%を挙げている。この好ましい組成の合金の融点は181～187℃（合金が溶解し始める固相線温度は181℃、溶解が終了する液相線温度は187℃）であり、従来のSn-Pb系はんだ合金の融点と同程度であるので問題は生じないとしている。ところが、上記合金は、電子部品のはんだ接続の信頼性において以下に示す問題がある。すなわち、図9に、Sn83.6%、Zn7.6%、In8.8%合金の金属顕微鏡写真による凝固組織を示す。図から明らかなように、長さ数mmに及ぶ大形の針状結晶11が成長している。電子部品の微細なはんだ接続に、この種のはんだ合金を適用した場合には、電子機器のオン／オフにより、はんだ接続部に発生する熱応力または熱歪みが、上記大形の針状結晶部に集中して、早期に応力破壊される恐れがあるので、はんだ接続部の信頼性を確保することが難しいという問題があった。また、特開平6-238479号公報は、機械的特性、特に耐クリープ特性の改善をはかった、Sn（残部）-Ag（1～6wt%）-Zn（0.2～6.0wt%）系のはんだ合金であるが、融点が従来のSn-Pbはんだより高温である。

【0004】本発明の目的は、上記従来技術における問題を解消し、大形の針状結晶の成長がなく、金属間化合物を小形化して分散させ、微細なはんだ接続部の信頼性が確保できる低融点で濡れ性が良く、無公害で新規な組成の無鉛はんだ合金およびそれを用いて接続した電子回路装置を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記本発明の目的を達成するために、本発明は特許請求の範囲に記載のような構成とするものである。すなわち、本発明は請求項1に記載のように、重量%で、6%を超え11%以下の亜鉛（Zn）と、4%以上12%以下のインジウム（In）と、0.5%以上3%以下の銀（Ag）と、残部が錫（Sn）および不可避免的に混入する不純物からなる無鉛はんだ合金とするものである。また、本発明は請求項2に記載のように、重量%で、6%を超え11%以下の亜鉛（Zn）と、4%以上12%以下のインジウム（In）と、0.5%以上3%以下のアンチモン（Sb）と、残部が錫（Sn）および不可避免的に混入する不純物

からなる無鉛はんだ合金とするものである。また、本発明は請求項3に記載のように、重量％で、6％を超え11％以下の亜鉛（Zn）と、4％以上12％以下のインジウム（In）と、0.5％以上3％以下の銀（Ag）および0.5％以上3％以下のアンチモン（Sb）と、残部が錫（Sn）および不可避免的に混入する不純物からなる無鉛はんだ合金とするものである。また、本発明は請求項4に記載のように、請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載のはんだ合金を用いて電子部品を接続して電子回路装置とするものである。また、本発明は請求項5に記載のように、請求項4において、電子部品の接続は、プリント配線基板またはセラミック多層基板上への半導体装置の接続、または入出力ピンの接続、もしくは気密封止した電子回路装置とするものである。本発明の無鉛はんだ合金は、上記請求項1ないし請求項3に記載のように、Sn-Zn系の合金に、重量％で、Agを0.5％以上3％以下、もしくはSbを0.5％以上3％以下、もしくはAgおよびSbをそれぞれ0.5％以上3％以下添加することにより、針状結晶の成長の抑制、または金属間化合物の小形化が可能となり、はんだ接続部の強度をいっそう向上できる効果がある。

【0006】本発明のPbを含まない無鉛はんだ合金の成分組成の設定は、以下の考え方に基づくものである。まず、電子部品のメタライズに対するはんだの濡れ性を考慮して、母材となる金属をSnとした。しかし、Snの融点は232℃、作業温度は260℃付近と高く、プリント板の耐熱限界（230℃付近）を超えるという問題が生じる。したがって、Snと共晶を形成して融点を低下させるためにZnを添加することを考えた。Znを9wt％添加すると、融点が199℃のSn-Zn共晶合金となる。しかし、このSn-Zn共晶合金は、いまだ融点がやや高く、またZnの酸化膜の影響で電子部品のメタライズに対する濡れ性が悪い。この融点と濡れ性の問題を解決するため、インジウム（In）を添加した。Inは、この合金の融点を、さらに低下させる効果と、電子部品のメタライズに対する濡れ性を向上させる効果がある。しかし、上述のSn-Zn-In合金は、大形の針状結晶を形成し、電子部品のはんだ接続の信頼性を低下させる問題がある。この点を改善して、はんだ接続の強度を向上させるために、AgもしくはSb、もしくはその両方を、請求項1ないし請求項3の記載の範囲に添加含有させるものである。Znは、Snとの共晶で融点を低下させる効果を考慮して、重量％で、6％を超え11％以下とした。また、Inは、電子部品のメタライズに対する濡れ性を改善し、かつ融点を低下させるが、多量に添加するとSn-Zn-In合金の低融点相（融点105℃程度）が出現するので、これを避け、融点を当初の目的の185℃付近とするため、その添加量を4％以上12％以下とした。Agは、添加量が多くなると融点が上昇すると共に、Snとの大形の針状

結晶を形成するため、0.5％以上3％以下とした。Sbは、添加量が多くなると融点が上昇すると共に、はんだ合金が硬くなるため、0.5％以上3％以下とした。本発明の無鉛はんだ合金は、融点、メタライズに対する濡れ性、針状結晶の抑制および金属間化合物の小形化等の観点から、より好ましい組成として、重量％で、Sn80～82％、Zn6.5～8.5％、In9～11％、Ag1.5～2.5％、またはSb1.5～2.5％、もしくはAgおよびSbをそれぞれ1.5～2.5％を含むはんだ合金が挙げられる。さらに、最も好ましい組成として、Sn81％付近、Zn7％付近、In10％付近、Ag2％付近、またはSb2％付近、もしくはAgおよびSbをそれぞれ2％付近を含むはんだ合金が挙げられる。なお、上記Sn-Zn合金に添加する各元素の作用として、Inは融点を低下させると共に、電子部品のメタライズに対する濡れ性を向上する。また、Agは大形の針状結晶を小形化し、また、小形のSn-Ag金属間化合物を形成するので、これがはんだ接続部に分散され接続強度が向上する効果がある。また、Sbは大形の針状結晶を小形化するので、はんだの接続強度を向上させる効果がある。

【0007】

【発明の実施の形態】

〈第一の実施の形態〉まず、純度99.9％のSn、Zn、In、Sb、Agを準備する。これをそれぞれ、重量％で、Sn81％、Zn7％、In10％、Ag2％の割合となるように混合し、窒素の雰囲気中で均一に混合、熔融し、冷却してインゴットとする。次に、この合金が当初の目標とした性質を有しているか、否かを検証する。まず、上記のインゴットの一部を少量削り取り、示差熱測定装置で合金の融点を測定する。その結果を図2に示す。固相線温度は173℃、液相線温度は200℃であり、当初の目標とした185℃前後の適正な融点を有することが分かった。次に、この合金の組織を明らかにするため、上記インゴットの一部を鏡面研磨し、金属顕微鏡で観察した結果を図1に示す。従来例として示した図9では、大形の針状結晶が存在しているのに対し、本実施の形態による合金では、金属間化合物12は小形化して分散している。電子部品の微細はんだ接続において、電子回路装置のパワーのオン/オフごとに、はんだ接続部に熱歪みや、熱応力が発生する場合には、従来例で示す大形の針状結晶11に沿って破壊され易く、はんだ接続をした電子製品の信頼性は保証されない。これに対し、本発明の無鉛はんだ合金では、小形の金属間化合物が分散しているため、従来の大形の針状結晶による応力破壊は発生しない。

【0008】〈第2の実施の形態〉次に、重量％で、Sn81％、Zn7％、In10％、Sb2％を含有する組成のはんだ合金を、第1の実施の形態と同様にして作製した。このはんだ合金が当初の目標とした性質を有し

ているか、否かを検証する。まず、上記インゴットの一部分を少量削り取り、示差熱測定装置で、合金の融点を測定した。その結果を図4に示す。図において、固相線温度は162℃、液相線温度は192℃であり、適正な融点を有することが分かった。さらに、上記合金の組織を明らかにするために、上記インゴットの一部分を鏡面研磨し、金属顕微鏡で観察した結果を図3に示す。図に示すように、小形の金属間化合物が分散して存在し、電子部品の接続信頼性に優れたはんだ合金が得られることが分かった。

【0009】〈第3の実施の形態〉重量%で、Sn80%、Zn7%、In10%、Ag1%、Sb2%の組成からなるインゴットを第1の実施の形態と同様にして作製した。まず、上記インゴットの一部分を少量削り取り、示差熱測定装置で、合金の融点を測定した。その結果を図6に示す。固相線温度は175℃、液相線温度は199℃であり、適正な融点を有することが分かった。さらに、この合金の組織を明らかにするため、このインゴットの一部分を鏡面研磨し、金属顕微鏡で観察した結果を図5に示す。図に示すように、小形の金属間化合物が分散して存在し、はんだ接続の信頼性に優れることが分かった。次に、上記インゴットを粉末にし、フラックスと均一に混合してクリーム状のはんだペーストを作製した。これを、スクリーンなどを用いて、プリント配線基板のはんだ付け用の銅パターン上に塗布し、この上に、対応する電子部品を配置して窒素雰囲気中、220℃で加熱溶解させることによりはんだ接続した。接続後の電子部品装置の概観を図7に示す。

【0010】〈第4の実施の形態〉重量%で、Sn81%、Zn7%、In10%、Ag2%の組成からなるインゴットを第1の実施の形態と同様にして作製した。これを元に、直径が約0.2ミリメートルのはんだボールを作製した。はんだボールを作製する方法は、溶解はんだをノズルの先端から霧状に吹き出させ、オイル中で冷却凝固させることにより作製した。次に、はんだボールを、LSIのはんだ接続用電極端子に、フラックスと共に整列搭載し、窒素雰囲気中で約220℃に加熱することにより、はんだバンプを形成した。次に、このはんだバンプ付きLSIを、プリント配線基板のはんだ付け用電極端子の上に、はんだバンプを下にしてフラックスと共に配置し、窒素雰囲気中で約220℃に加熱してはんだ接続した。接続後の電子部品装置の外観を図8に示す。本実施の形態では、LSIをプリント配線基板上に搭載し接続したが、プリント配線基板の代わりにセラミック多層基板上に搭載接続してもよい。また、搭載する部品はLSIに限定されるものではない。

#### 【0011】

【発明の効果】本発明の無鉛はんだ材料は、有害な鉛を含有していないため安全に使用される。また、従来から使用されているSn-Pb共晶はんだ合金と同程度の融点を有するため、耐熱性の観点から従来の電子部品やプリント配線基板に対しても適用できる。さらに、大形の針状結晶の形成が無く、金属間化合物を小形化して分散させることができるので、電子部品の微細はんだ接続部の信頼性を確保することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態で例示した無鉛はんだ合金の組織を示す金属顕微鏡写真のスケッチ図。

【図2】本発明の第1の実施の形態で例示した無鉛はんだ合金の示差熱測定結果による融点を示す図。

【図3】本発明の第2の実施の形態で例示した無鉛はんだ合金の組織を示す金属顕微鏡写真のスケッチ図。

【図4】本発明の第2の実施の形態で例示した無鉛はんだ合金の示差熱測定結果による融点を示す図。

【図5】本発明の第3の実施の形態で例示した無鉛はんだ合金の組織を示す金属顕微鏡写真のスケッチ図。

【図6】本発明の第3の実施の形態で例示した無鉛はんだ合金の示差熱測定結果による融点を示す図。

【図7】本発明の第3の実施の形態で例示した無鉛はんだ合金を用いて接続した電子回路装置の外観を示す斜視図。

【図8】本発明の第4の実施の形態で例示した無鉛はんだ合金を用いて接続した電子回路装置の外観を示す斜視図。本発明の一実施例のはんだ合金を用いて接続した電子回路装置の概観図。

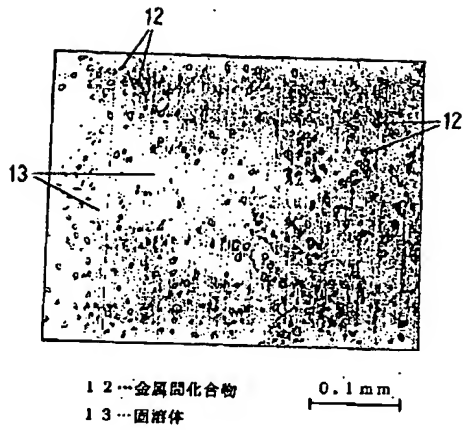
【図9】従来の無鉛はんだ合金の組織の一例を示す金属顕微鏡写真のスケッチ図。

#### 【符号の説明】

- 1…プリント配線基板
- 2…電子部品
- 3…はんだ接続部
- 4…電子部品
- 5…はんだ接続部
- 6…電子部品
- 7…はんだ接続部
- 8…プリント配線基板
- 9…LSI
- 10…はんだボールによる接続部
- 11…針状結晶
- 12…金属間化合物
- 13…固溶体

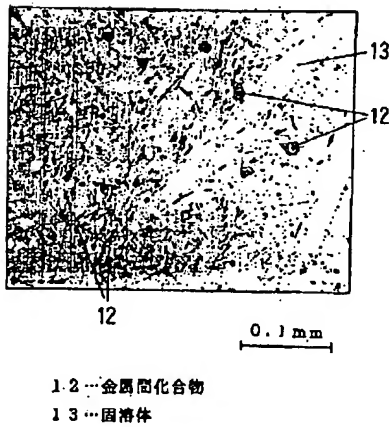
【図1】

図 1



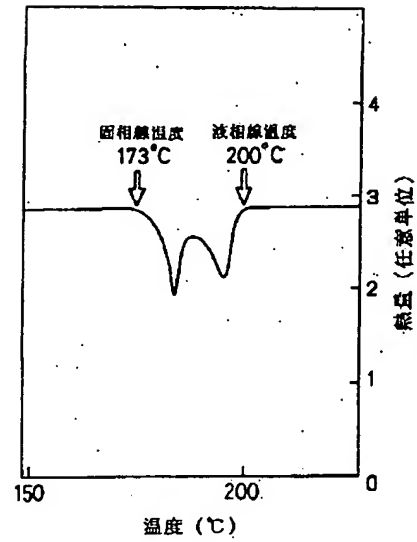
【図3】

図 3.



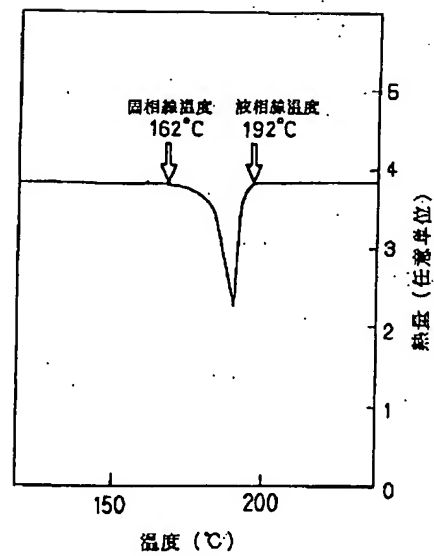
【図2】

図 2

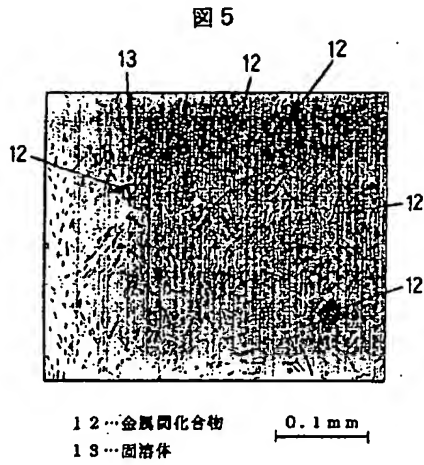


【図4】

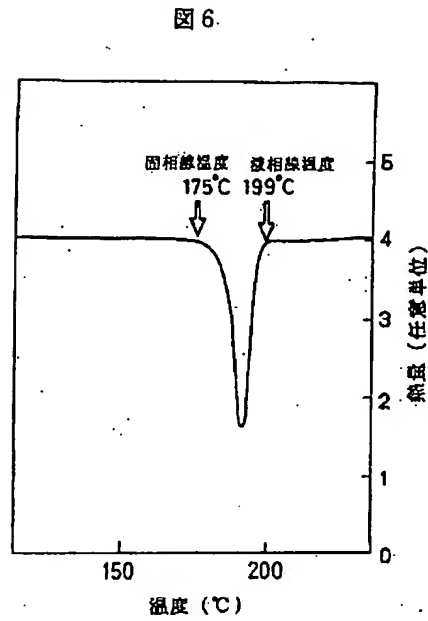
図 4



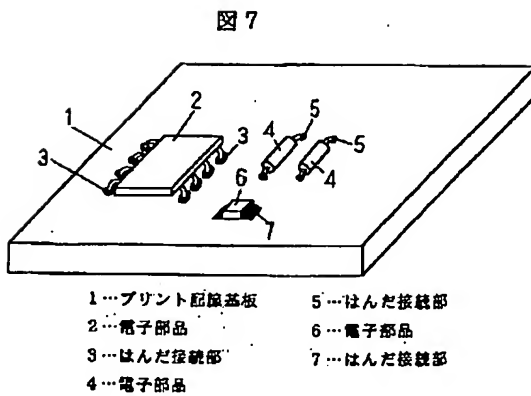
【図5】



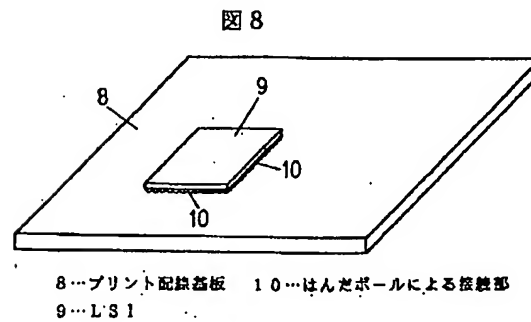
【図6】



【図7】

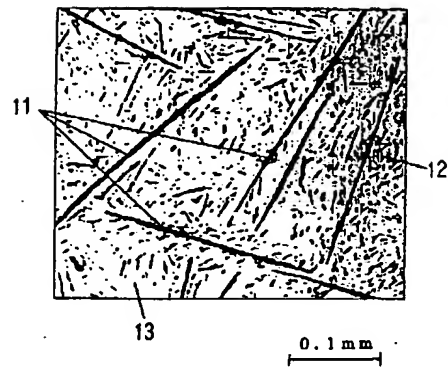


【図8】



【図9】

図 9



- 11…針状結晶  
12…金属間化合物  
13…固溶体

---

フロントページの続き

(72)発明者 下川 英恵  
神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株  
式会社日立製作所生産技術研究所内

(72)発明者 曾我 太佐男  
神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株  
式会社日立製作所生産技術研究所内

BEST AVAILABLE COPY